

PAT-NO: JP408012799A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08012799 A

TITLE: POLYOLEFIN FINELY POROUS FILM AND ITS MANUFACTURE

PUBN-DATE: January 16, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KONO, KOICHI

TAKITA, KOTARO

TSUNEYOSHI, MAMORU

TAKASHIMA, TATSUYA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TONEN CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP03177653

APPL-DATE: June 21, 1991

INT-CL (IPC): C08J009/28, C08J009/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a polyolefin finely porous film wherein the pores have a suitable average diameter and the distribution of the pore diameters is sharp by forming a gel sheet from a solution of a composition obtained by mixing a nucleator into a polyolefin having a specific molecular weight, stretching the sheet, and removing the solvent.

CONSTITUTION: This polyolefin finely porous film contains 1wt.% or more component having weight-average molecular weight of  $7 \times 10^5$  or more, is made of a composition containing 0.1 to 5 pts.wt. nucleator (e.g. aluminum benzoate) per 100 pts.wt. polyolefin whose (weight-average molecular weight/number-average molecular weight) is from 10 to 300, and has a thickness of 0.1 to 50  $\mu\text{m}$ , a rate of vacancy of 35 to 95%, an average through hole diameter of 0.05 to 1.0  $\mu\text{m}$ , and a tensile break strength of 200kg/cm<sup>2</sup> or more. This polyolefin finely porous film is produced by extruding from a die a solution of 10 to 50wt.% composition prepared from the above polyolefin and nucleator and 50 to 90 pts.wt. solvent (e.g. paraffin oil), stretching the thus formed gel composition at a temperature of 10°C or below, and removing the remaining solvent.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12799

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J	9/28	1 0 2		
	9/00	C E S A		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-177653	(71) 出願人	390022998 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)6月21日	(72) 発明者	河野 公一 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	滝田 耕太郎 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	恒吉 衛 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1 東燃株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 久保田 耕平 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 適度な大きさの平均孔径を有し、孔径分布がシャープであり、もって分離精度が良好であるとともに、気体あるいは液体の透過性に優れたポリオレフィン微多孔膜及びそれを製造する方法を提供する。

【構成】 超高分子量成分を含有し、分子量分布が広いポリオレフィンに核剤を配合してなる組成物の溶液からゲル状シートを形成し、延伸・溶媒の除去を行うことにより微多孔膜を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィン100重量部に対して、核剤0.1~5重量部を配合した組成物からなり、厚さが0.1~50 $\mu\text{m}$ で、空孔率が35~95%で、平均貫通孔径が0.05~1.0 $\mu\text{m}$ であり、引張破断強度が200kg/cm<sup>2</sup>以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】 重量平均分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィン100重量部に対して、核剤0.1~5重量部を配合した組成物10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリオレフィン、特に超高分子量成分を含有するポリオレフィンからなる微多孔膜及びそれを製造する方法に関し、特に適度な大きさの孔径を有し、孔径分布がシャープなポリオレフィン微多孔膜及びそれを製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透ろ過膜、限外ろ過膜、精密ろ過膜等の各種用途に用いられている。

【0003】従来、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、例えば異種ポリマー等の微粉体からなる孔形成剤をポリオレフィンに混合してマイクロ分散させた後、孔形成剤を抽出する混合抽出法、ポリオレフィン相を溶媒でマイクロ相分離することにより多孔構造とする相分離法、異種固体がマイクロ分散しているポリオレフィン成形体に延伸などの歪を与えることにより、異種固体間を界面破壊して空孔を生じさせて多孔化する延伸法などが用いられている。しかし、これらの方法では通常分子量が50万未満程度のポリオレフィンが用いられるため、延伸による薄膜化及び高強度化には限界があった。

【0004】最近、高強度及び高弾性のフィルムに成形し得る超高分子量ポリオレフィンが開発され、これによる高強度の微多孔膜の製造が種々提案された。例えば特開昭58-5228号は、超高分子量ポリオレフィンを不揮発性溶媒に溶解し、この溶液から繊維またはフィルムなどのゲルを成形し、この溶媒を含むゲルを揮発性溶剤で抽出処理した後、加熱延伸する方法を開示している。しかしながら、不揮発性溶媒で高度に膨潤した多孔性組織を有するゲルは、2方向に延伸しようとしても、高配向の延伸ができず、網状組織の拡大により破断し易く、得ら

れるフィルムは強度が小さく、また形成される孔径分布が大きくなるという欠点があった。一方不揮発性溶媒を揮発性溶剤で抽出した後乾燥したゲルは、網状組織が収縮緻密化するが、揮発性溶剤の不均一な蒸発によりフィルム原反にそりが発生し易く、また収縮緻密化により、高倍率の延伸ができないという欠点があった。

【0005】これに対し、重量平均分子量が、 $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調製し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することにより、超高分子量ポリオレフィン(ポリエチレン)の微多孔膜を製造する方法が種々提案されている(特開昭60-242035号、特開昭61-495132号、特開昭61-195133号、特開昭63-39602号、特開昭63-273651号)。

【0006】しかしながら、上記超高分子量ポリオレフィン(ポリエチレン)微多孔膜の製造方法は、いずれも超高分子量ポリオレフィンを2軸延伸するために、ポリオレフィンのある程度希薄な溶液を調製する必要があるが、このため得られた溶液は、シート成形するダイス出口でスウェルやネックインが大きく、シート成形が困難であり、さらにシート中には、溶媒が過剰に含まれているため、そのまま延伸しても目的の微多孔膜は得られないので脱溶媒処理してシート中の溶媒量を調整する必要がある等、多量の溶剤を必要とし、生産性においても問題があった。

【0007】このような問題を解決することを目的として本発明者らは、超高分子量ポリオレフィンを含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)の値が特定の範囲内にある組成物を用いたポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提案した(特開平3-64334号)。この方法により、延伸性が良好で、高濃度溶液とすることが可能なポリオレフィンからポリオレフィン微多孔膜を製造することが可能となった。

【0008】しかしながら、上記いずれの方法によるポリオレフィン微多孔膜も透過性が必ずしも十分でないため、食品醗酵、医療、電子などの分野で工業的に利用するために、さらにろ過効率の良好なものが望まれている。

【0009】したがって、本発明の目的は、適度な大きさの平均孔径を有し、孔径分布がシャープであり、もって分離精度が良好であるとともに、気体あるいは液体の透過性に優れたポリオレフィン微多孔膜を提供することである。

【0010】また本発明のもう一つの目的は、上記ポリオレフィン微多孔膜を製造する方法を提供することである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、超高分子量成分を含有し、分子

量分布が広い(重量平均分子量/数平均分子量が大きい)ポリオレフィンに核剤を配合してなる組成物を用いれば、適度な大きさの平均孔径を有し、孔径分布がシャープなポリオレフィン微多孔膜を得ることができることを見出し、本発明に想到した。

【0012】すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィン100重量部に対して、核剤0.1~5重量部を配合した組成物からなり、厚さが0.1~50 $\mu\text{m}$ で、空孔率が35~95%で、平均貫通孔径が0.05~1.0 $\mu\text{m}$ であり、引張破断強度が200 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする。

【0013】また、かかるポリオレフィン微多孔膜を製造する本発明の方法は、重量平均分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィン100重量部に対して、核剤0.1~5重量部を配合した組成物10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィンの融点+10 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することを特徴とする。

【0014】本発明を以下詳細に説明する。本発明のポリオレフィン微多孔膜は、基本的に重量平均分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分を1重量%以上含有し、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300のポリオレフィンからなる。

【0015】上記ポリオレフィンの重量平均分子量/数平均分子量は、10~300、好ましくは12~250である。重量平均分子量/数平均分子量が10未満では、平均分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同志の絡み合い密度が高くなるため、高濃度溶液の調製が困難である。また300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下する。

【0016】なお、重量平均分子量/数平均分子量は、分子量分布の尺度として用いられるものであり、この分子量の比が大きくなるほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち重量平均分子量の異なるポリオレフィンからなる組成物の場合、組成物の分子量の比が大きいほど、配合するポリオレフィンの重量平均分子量の差が大きく、また小さいほど重量平均分子量の差が小さいことを示している。また単独のポリオレフィンの場合、分子量の比はその分布の広がり示し、その値が大きいほど分布が広がっていることを示している。

【0017】本発明においては、ポリオレフィンの重量平均分子量/数平均分子量を10~300と、通常の超高分子量ポリオレフィン自身の重量平均分子量/数平均分子量(通常6程度)よりも大きく設定している。この結果、分子量分布は低分子量側へと広がりをみせるため、

高濃度のポリオレフィン溶液の調製が可能となる。

【0018】また上記ポリオレフィン中に重量平均分子量 $7 \times 10^5$ 以上の成分が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、超高分子量成分の含有率の上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成が困難となるため好ましくない。

【0019】このポリオレフィンは、上記分子量及び分子量分布を有していれば、単独のポリオレフィン(混合物でないもの)か、2種以上のポリオレフィンからなる組成物のどちらでもよい。

【0020】単独のポリオレフィンの場合、例えば重量平均分子量 $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量成分を1重量%以上含有し、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が10~300となるように多段重合することにより製造することができる。多段重合としては、二段重合により、高分子量部分と低分子量部分とを製造するのが好ましい。

【0021】例えば二段重合ポリエチレンは、チーグラ・ナック型触媒(例えばマグネシウム化合物に四塩化チタンを担持した触媒成分とトリエチルアルミニウムとからなる重合触媒等)を用いてエチレン/水素の原料ガスを気相又は溶媒の存在下に第一段目のリアクターで所望の高分子量部分の重合を行い、次に水素濃度、温度、助触媒等の条件を変更し、第二段目のリアクターで重合度の異なる低分子量部分を重合することにより製造することができる。このような方法で重合することにより、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の成分を上述した範囲で含有するとともに、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満~ $1 \times 10^4$ の比較的分子量部分まで分子量分布の広がったポリエチレンを得ることができる。

【0022】またポリオレフィン組成物(混合物)の場合、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンとを重量平均分子量/数平均分子量が上記範囲となるように適量混合することによって得ることができる。

【0023】組成物の場合、超高分子量ポリオレフィンは、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ のものである。重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満では、最大延伸倍率が低く、目的の微多孔膜が得られない。一方、上限は特に限定的ではないが $15 \times 10^6$ を超えるものは、ゲル状成形物の形成において、成形性に劣る。

【0024】このような超高分子量ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物

等が挙げられる。これらのうち超高分子量ポリエチレン、特に高密度の超高分子量ポリエチレンが好ましい。

【0025】また上記超高分子量ポリオレフィンのポリオレフィン組成物中の含有量は、ポリオレフィン組成物全体を100重量%として、1重量%以上である。超高分子量ポリオレフィンの含有量が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成が困難となるため好ましくない。

【0026】またポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリオレフィン以外のポリオレフィンは、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満のものであるが、分子量の下限としては $1 \times 10^4$ 以上のものが好ましい。重量平均分子量が $1 \times 10^4$ 未満のポリオレフィンをを用いると、延伸時に破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。特に重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上 $7 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンを超高分子量ポリオレフィンに配合するのが好ましい。

【0027】このようなポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。特にエチレンを主体とする重合体である高密度ポリエチレンが好ましい。またこれらのモノマーの2段重合体を使用することもできる。

【0028】なお、上述したようなポリオレフィンには、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0029】本発明において核剤としては、例えば安息香酸アルミニウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、p-第三ブチル安息香酸アルミニウム、p-第三ブチル安息香酸チタン、p-第三ブチル安息香酸クロム、 $\beta$ -ナフタル酸ナトリウム、モノフェニル酢酸アルミニウム、アルミニウム-p-第三ブチルモノヒドロキシ安息香酸、ジベンジリデンソルビトール類等を用いることができる。

【0030】次に、上述したようなポリオレフィン及び核剤を用いた本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法について説明する。本発明において、原料となるポリオレフィンの高濃度溶液は、上述の超高分子量成分を含有するポリオレフィンを溶媒に加熱溶解するとともに、核剤を添加することにより調製する。

【0031】この溶媒としては、ポリオレフィンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、パラフィン油などの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこ

れらに対応する鉱油留分などが挙げられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためにはパラフィン油のような不揮発性の溶媒が好ましい。

【0032】加熱溶解は、ポリオレフィンが溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えば多段重合ポリエチレンの場合には140～250℃の範囲である。また、ポリオレフィン溶液の濃度は、10～50重量%、好ましくは10～40重量%である。濃度が10重量%未満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウェルやネックインが大きくなりシートの成形が困難となる。一方、濃度が50重量%を超えると、均一な溶液の調製が困難となる。なお、加熱溶解にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0033】この際に核剤を添加するが、その配合量はポリオレフィン100重量部に対して、0.1～5重量部、好ましくは0.4～4重量部である。核剤が0.1重量部未満ではその添加による核生成速度の促進効果が十分でなく、また5重量部を超えても、それ以上の効果が得られず経済的でない。なお、核剤の添加は、ポリオレフィンを溶媒に溶解する前でも、核溶媒に溶解するのと同時でも、さらにはポリオレフィンの高濃度溶液を調製した後に行ってもよい。特にポリオレフィンの高濃度溶液を調製する前に行うのが好ましい。このようにして核剤を添加することによりポリオレフィンの結晶化温度は、同様のポリオレフィンにおいて核剤を含有しないものと比べて1～20℃程度上昇する。

【0034】次にこの核剤含有ポリオレフィンの加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状の中空系ダイス、インフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1～5mmであり、押し出し成形時には140～250℃に加熱される。この際押し出し速度は、通常20～30cm/分乃至2～3m/分である。

【0035】このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下まで行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。なおダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に、1～10好ましくは1～5の引取比で引き取っても良い。引取比が10以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0036】次にこのゲル状成形物を延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。2軸延伸が好まし

く、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

【0037】延伸温度は、ポリオレフィンの融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。例えば、超高分子量ポリエチレン含有ポリエチレン組成物の場合には90～140℃で、より好ましくは、100～130℃の範囲である。延伸温度が融点+10℃を超える場合は、樹脂の熔融により延伸による分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易く、高倍率の延伸ができない。

【0038】また、延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは3～30倍、面倍率で10倍以上、好ましくは15～400倍である。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じる。

【0039】得られた延伸形成物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤は多段重合ポリオレフィンの溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

【0040】上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。

【0041】以上のようにして製造したポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が35～95%で、平均貫通孔径が0.05～1.0μmで、かつ引張破断強度が200kg/cm<sup>2</sup>以上である。さらに孔径分布(最大孔径/平均貫通孔径)の値が1.5未満であり、従来法による同等の平均貫通孔径を有するポリオレフィン微多孔膜のそれ(1.5程度)と比較してシャープである。なお、孔径分布において最大孔径とは、プルランの阻止率90%の場合の値をもとにしてフローリーの理論を利用して算出した値である。また本発明のポリオレフィン微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に0.1～50μmであり、好ましくは2～40μmにすることができる。なお、得られたポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等で親水化処理することができる。

【0042】

【作用】本発明においては、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い(重量平均分子量/数平均分子量が大きい)ポリオレフィンに、核剤を配合してなる組成物からポリオレフィン微多孔膜を製造している。このようにして得られる微多孔膜は、適度な大きさの平均孔径を有し、孔径分布がシャープである。

【0043】このような効果が得られる理由については、必ずしも明らかではないが、核剤の配合により、結晶化温度が上昇し、結晶化速度が大きくなる。このため、通常結晶化は絡み合った分子鎖がほぐれながら進行していくが、本発明においては、分子鎖があまりほぐれずに、結晶化が完了する。したがって、分子鎖が絡み合った状態(擬似的に太い繊維と考えられる)が延伸により開裂して微多孔が形成されるので、その微多孔が適度な大きさを有し、孔径分布がシャープとなるのではないかと考えられる。

【0044】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例における試験方法はつぎの通りである。

(1) 分子量及び分子量分布: ウォーターズ(株)製のGPC装置を用い、カラムに東ソー(株)製GMH-6、溶媒に0-ジクロルベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0 ml/分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定。

(2) フィルムの厚さ: 断面を走査型電子顕微鏡により測定。

(3) 引張破断強度: ASTM D882 に準拠して測定。

(4) 平均孔径: 平膜モジュールを用いて、380 mmHgの差圧下で0.05重量%のプルラン(昭和電工(株)製)の水溶液を循環させたときに、滲液中に含まれるプルランの濃度を示差屈折率測定から求めた。そして、次式により計算した阻止率が50%になるプルランの分子量の値から、後述するようなFloryの理論を利用して、孔径を換算した。

プルランの阻止率 =  $\{1 - (\text{滲液中のプルラン濃度} / \text{原液中のプルラン濃度})\} \times 100$

溶液状態にある鎖状高分子は球状の糸まり状で、その直径dは、分子鎖の両末端の2乗平均距離

$\langle r^2 \rangle$  に対して、近似的に

$$[d/2]^2 = \langle r^2 \rangle \dots (1)$$

の関係にあると考えて良い。高分子溶液における粘性と分子鎖の広がりに関するFloryの理論によると、高分子の種類に無関係に

$$[\eta] M = 2.1 \times 10^2 \langle r^2 \rangle^{3/2} \dots (2)$$

が成立するので、式(1)及び(2)により、固有粘度

$[\eta]$ の測定値と、阻止率が50%になる分子量Mとから鎖状高分子の直径dを算出することができる。このdをポリエチレン微多孔膜の平均孔径とした。

(5) 孔径分布: 上記(4)による測定において、阻止率が90%となるプルランの分子量の値から同様に孔径を換算

し、最大孔径とし、この最大孔径の値を用いて、最大孔径÷平均孔径の値により算出。

(6) 透気度：JIS P8117 に準拠して測定。

(7) 透水性：微多孔膜を平膜モジュールに組み込み、蒸留水／エタノール混合液（50/50 容積比）で親水化処理を行い、蒸留水で十分に洗浄した後、380 mmHgの水圧をかけたときの滲液の透過量を測定して求めた。

#### 【0045】実施例1

重量平均分子量（Mw）が $2.5 \times 10^6$  の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）2重量部と、重量平均分子量（Mw） $3.7 \times 10^5$  のポリエチレン（PE）13重量部とを混合した Mw/Mn=11 の原料樹脂と、流動パラフィン（64cs t/40℃）85 重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の混合液を調製した。次にこの混合液100 重量部に、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール（「BHT」、住友化学工業（株）製）0.125重量部と、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート〕メタン（「イルガノックス1010」、チバガイギー製）0.25 重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。さらに、この混合液に、核剤として(1,3)2,4ジパラメチルベンジリデンソルビトール（na-1：ゲルオールMD、新日本理化学（株）製）を原料樹脂100 重量部に対して1.0 重量部を加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して200℃で90分間攪拌して均一な溶液を得た。

【0046】得られた溶液に対して熱解析を行ったところ、結晶化温度が核剤を添加していないそれよりも高くなっていた。

【0047】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから200℃で押し出し、40℃の水中に導入し、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、温度115℃、延伸速度0.3 m/分で5×5倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して厚さ約10μmのポリエチレン微多孔膜を得た。

【0048】このポリエチレン微多孔膜の組成及び延伸条件を第1表に示す。またこのポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、平均孔径、孔径分布、透気度、透水性の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0049】実施例2

実施例1において、ゲル状シートの形成を20℃の水中で行った。続いてこのゲル状シートを、温度115℃、延伸速度0.3 m/分で5×5倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して厚さ約5μmのポリエチレン微多孔膜を得た。

【0050】このポリエチレン微多孔膜の組成及び延伸条件を第1表に示す。またこのポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、平均孔径、孔径分布、透気度、透水性の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0051】実施例3

実施例1において、ゲル状シートの形成を60℃の水中で行った。続いてこのゲル状シートを、温度115℃、延伸速度0.3 m/分で5×5倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して厚さ約15μmのポリエチレン微多孔膜を得た。

【0052】このポリエチレン微多孔膜の組成及び延伸条件を第1表に示す。またこのポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、平均孔径、孔径分布、透気度、透水性の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0053】実施例4

重量平均分子量（Mw）が $4.7 \times 10^6$  の超高分子量ポリプロピレン（UHMWPP）3重量部と、重量平均分子量（Mw） $3 \times 10^5$  のポリプロピレン（PP）17重量部とを混合した Mw/Mn=14 の原料樹脂と、流動パラフィン（64cs t/40℃）80 重量部とを混合し、ポリプロピレン混合液を調製した。次にこの混合液100 重量部に、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール 0.125重量部とテトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート〕メタン0.25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。さらに、この混合液に、核剤としてジベンジリデンソルビトール（na-2：EC-1、新日本理化学（株）製）を原料樹脂100重量部に対して1.0 重量部を加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して200℃で90分間攪拌して均一な溶液を得た。

【0054】得られた溶液に対して熱解析を行ったところ、結晶化温度が核剤を添加していないそれよりも高くなっていた。

【0055】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから200℃で押し出し、40℃の水中に導入し、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、温度140℃、延伸速度0.3 m/分で5×5倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して厚さ約10μmのポリプロピレン微多孔膜を得た。

【0056】このポリプロピレン微多孔膜の組成及び延伸条件を第1表に示す。またこのポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、平均孔径、孔径分布、透気度、透水性の測定を行った。結果を第2表に示す。

#### 【0057】実施例5

重量平均分子量（Mw）が $2.5 \times 10^6$  の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）2重量部と、重量平均分子量（Mw） $3 \times 10^5$  のポリプロピレン（PP）18 重量部とを混合した Mw/Mn=13 の原料樹脂と、流動パラフィン（64cs t/40℃）80 重量部とを混合し、ポリオレフィン混合液を調製した。次にこのポリオレフィン組成物の混合液100 重量部に、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール0.125 重量部とテトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒド

## 11

ロキシルフェニル)-プロピオネート〕メタン0.25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。さらに、この混合液に、核剤としてジベンジリデンソルビトール (na-2) を原料樹脂100 重量部に対して1.0 重量部を加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレープに充填して200℃で90分間攪拌して均一な溶液を得た。

【0058】得られた溶液に対して熱解析を行ったところ、結晶化温度が核剤を添加していないそれよりも高くなっていた。

【0059】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから200℃で押し出し、40℃の水中に導入し、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、温度135℃、延伸速度0.3 m/分で5×5倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィン抽出除去した後、乾燥して厚さ約12μmのポリエチレン・ポリプロピレン複合微多孔膜を得た。

【0060】このポリエチレン・ポリプロピレン複合微多孔膜の組成及び延伸条件を第1表に示す。またこのポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、平均孔径、孔径分布、透気度、透水性の測定を行った。結果を第2表に示す。

## 【0061】実施例6

重量平均分子量(Mw)が $4.7 \times 10^6$ の超高分子量ポリプロピレン(UHMWPP)3重量部と、重量平均分子量(Mw)  $3.7 \times 10^6$ のポリエチレン(PE)12重量部とを混合したMw/Mn=15の原料樹脂と、流動パラフィン(64cs t/40℃)85重量部とを混合し、ポリオレフィン組成物の混合液を調製した。次にこのポリオレフィン組成物の溶液100重量部に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.125重量部とテトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート〕メタン0.\*

## 12

\*25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。さらに、この混合液に核剤としてジベンジリデンソルビトール (na-2) を原料樹脂100 重量部に対して1.3 重量部を加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレープに充填して200℃で90分間攪拌して均一な溶液を得た。

【0062】得られた溶液に対して熱解析を行ったところ、結晶化温度が核剤を添加していないそれよりも高くなっていた。

【0063】この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから200℃で押し出し、40℃の水中に導入し、ゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、温度125℃、延伸速度0.3 m/分で5×5倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィン抽出除去した後、乾燥して厚さ約12μmのポリエチレン・ポリプロピレン複合微多孔膜を得た。

【0064】このポリエチレン・ポリプロピレン複合微多孔膜の組成及び延伸条件を第1表に示す。またこのポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、平均孔径、孔径分布、透気度、透水性の測定を行った。結果を第2表に示す。

## 【0065】比較例1

核剤を添加しないで、延伸温度を120℃とした以外は、実施例1と同様の条件でポリエチレン微多孔膜を製造した。

【0066】このポリエチレン微多孔膜の組成及び延伸条件を第1表に示す。またこのポリエチレン微多孔膜の膜厚、引張破断強度、平均孔径、孔径分布、透気度、透水性の測定を行った。結果を第2表に示す。

## 【0067】

第 1 表

例 No.	超高分子量ポリオレフィン		ポリオレフィン		核剤	
	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)
実施例1	UHMWPE	2.0	PE	13.0	na-1	1.0
実施例2	UHMWPE	2.0	PE	13.0	na-1	1.0
実施例3	UHMWPE	2.0	PE	13.0	na-1	1.0
実施例4	UHMWPP	3.0	PP	17.0	na-2	1.0
実施例5	UHMWPE	2.0	PP	18.0	na-2	1.0
実施例6	UHMWPP	3.0	PE	12.0	na-2	1.3
比較例1	UHMWPE	2.0	PE	13.0	na-1	—

【0068】



13  
第 1 表 (続 き)

14

例 No.	延伸温度 (℃)	延伸倍率 (倍)
実施例 1	115	5×5
実施例 2	115	5×5
実施例 3	115	5×5
実施例 4	140	5×5
実施例 5	135	5×5
実施例 6	125	5×5
比較例 1	120	5×5

10

【0069】

第 2 表

例 No.	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	引張破断強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )	孔径分布	透気度 (秒/100cc)	透水性 (*)
実施例 1	10	850	0.112	1.1	29	1500
実施例 2	5	750	0.072	1.1	53	1870
実施例 3	15	910	0.248	1.1	25	2160
実施例 4	10	590	0.212	1.2	22	2720
実施例 5	12	660	0.134	1.2	47	1300
実施例 6	12	520	0.300	1.2	18	3060
比較例 1	10	950	0.063	1.5	71	875

注) \*: 単位はリットル/  $\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 

【0070】第2表から明らかなように、実施例1乃至6のポリオレフィン微多孔膜は、従来法により製膜した比較例1のポリエチレン微多孔膜と比べて平均孔径の値が大きく、孔径分布がシャープであり、透気度及び透水性の値が良好であった。

【0071】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、超高分子量成分を含有し、分子量分布が広い(重量平均 30 分子量/数平均分子量が大きい)ポリオレフィンに、核\*

\* 剤を配合してなる組成物をからポリオレフィン微多孔膜を製造しているので、得られる微多孔膜は、適度な大きさの平均孔径を有し、孔径分布がシャープである。

【0072】このような本発明の方法によるポリオレフィン微多孔膜は、リチウム電池などの電池用セパレータ、電解コンデンサー用隔膜、超精密ろ過膜、限外ろ過膜、各種フィルター、透湿防水衣料用多孔質膜等の各種用途に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 高嶋 達也

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1-3-1

東燃株式会社総合研究所内